

## 明細書

### 多環芳香族炭化水素分析のための分析前処理方法及び装置

#### 技術分野

[0001] 本発明は、大気中またはエンジン排気ガス中に含まれる排気ガス微粒子に存在する多環芳香族炭化水素の分析に適した試料の分析前処理方法及び装置、特にディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれるディーゼル粒子からニトロ多環芳香族炭化水素及びそれ以外の多環芳香族炭化水素を分取し、それぞれ定量分析するのに適した分析前処理方法及び装置に関する。

#### 背景技術

[0002] ディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれるディーゼル粒子は燃料や潤滑油の未燃成分が凝縮、凝集したものであり、有機溶媒に溶解する有機可溶性成分(以下SOFと略す)と、有機溶媒には溶解しない硫酸煙及び硝酸塩、元素状炭素、金属等の不溶解成分(ISOFと略す)が複雑に混合している集合体である。また、その組成については、燃料や潤滑油、エンジン種類、運転条件といった様々な影響を強く受けることが知られている。多環芳香族炭化水素及びニトロ多環芳香族炭化水素は、ディーゼル粒子中のSOFの中に含まれており、非常に微量でありながら、その発癌性の高さから近年その分析方法が研究されている(例えば、特許文献1、2参照)。これらの物質は微量であるため、多くの妨害物質を排除して、分析感度および精度を高くしなければ検出できない。そのために試料の分析前処理を行い、妨害成分を排除し、分析する対象にあわせた適切な試料にしなければならない。

特許文献1:特願2003-275806号

特許文献2:特開2001-21497号公報

#### 発明の開示

##### 発明が解決しようとする課題

[0003] 特許文献1は蛍光検出における、特許文献2においては化学発光検出における多環芳香族炭化水素の定量分析が示されている。いずれも多環芳香族炭化水素を定量分析する前に、妨害物質を排除し、分析感度および精度を高くするための前処理

を施している。排気ガスから捕集したディーゼル粒子から分析するための前処理方法において、一般的には図2に示すように、少なくとも4工程の前処理方法が必要である。

第1の抽出工程は、有機溶媒によりディーゼル粒子からSOFの抽出を行う工程であり、ソックスレー抽出法と呼ばれる方法または超音波抽出法を用いるのが一般的である。どちらも利点・欠点があり、大学や国立の研究所などでは簡便な超音波抽出法がよく知られている。本発明では、回収率が高いソックスレー抽出法を選択する。

[0004] 第2の濃縮・乾固工程は、分析感度を向上させるための濃縮、および有機溶媒を蒸発させるための乾固を行う工程であり、クデルナ・ダニッシュという窒素ガスを用いた大気圧での濃縮・乾固装置や、抽出に用いる有機溶媒を大気に放出させずに回収可能な減圧型の濃縮・乾固装置を用いる。

[0005] 第3の精製工程は、SOFからニトロ多環芳香族炭化水素またはそれ以外の多環芳香族炭化水素を分取する工程であり、液一液分配法、カラムクロマトグラフィー法、固相抽出法などを用いるのが一般的である。

第4の濃縮・乾固・転溶工程は、分析感度を向上させるための濃縮、および有機溶媒を蒸発させるための乾固、および分析装置に供給する溶離液に溶解を行う工程であり、濃縮・乾固は第2の工程と同様な装置を用いる。

[0006] しかし、第3の工程において液一液分配法、カラムクロマトグラフィー法、固相抽出法、いずれを用いても、何段階もの作業を必要とし、かつ長時間を要するため、分取物質の損失や分解が生じる可能性が高いことや、担当者によって妨害物質の除去具合や抽出具合が異なるという再現性の問題などがあり、分析する対象にあわせた適切な試料にすることが非常に困難であった。

[0007] 例えば、液一液分配法は、目的成分の溶解度が異なる溶媒2液を用いて不要な成分を一方の溶媒に移動させ、目的成分のみを取り出す方法であるが、エマルジョンの形成の問題や、分離作業が複雑で時間がかかると同時に作業に熟練を要するため再現性の問題がある。

[0008] カラムクロマトグラフィー法は、溶離液中の試料と分取カラムに充填されたクロマトグラフィー充填剤の保持・非保持作用による溶出時間の違いを利用して、目的成分を

取り出す方法であるが、多量の溶媒を用いるわりに回収率が低く、それに伴う再現性の問題もある。ニトロ多環芳香族炭化水素を目的成分として、ニトロ多環芳香族炭化水素以外の多環芳香族炭化水素だけをSOFから除去する方法(例えば、特許文献2。)もあるが、ニトロ多環芳香族炭化水素と作用の似ている妨害物質が含まれていた場合にはそれも抽出されてしまう問題がある。

固相抽出法は、固相抽出カートリッジを用いて目的成分を取り出す方法であるが、目的成分を取り出すために複数本の固相抽出カートリッジを使用するため、その度に固相抽出カートリッジや受け皿の取り替え作業が必要となり、また流速により目的成分の抽出が大きく影響され、再現性の問題もある。

### 課題を解決するための手段

[0009] 上述した課題を解決するために、本発明は精製工程において、前処理用溶離液中の試料と順相クロマトグラフィー用充填材両者のファン・デル・ワールス力を利用することによる手法を採用することにより、SOFからニトロ多環芳香族炭化水素やそれ以外の多環芳香族炭化水素と、妨害物質とを効率良く分離する分析前処理方法及び装置を提供することが出来る。

### 発明の効果

[0010] 本発明は、以上のように、SOFからニトロ多環芳香族炭化水素やそれ以外の多環芳香族炭化水素と、妨害物質とを効率良く分離することができる効果を有する。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の前処理方法と装置を示すブロック図。

[図2]前処理方法の工程説明図。

### 符号の説明

[0012] 100 クロマトグラフ

110 n—ヘキサン

120 ジクロロメタン

130 アセトニトリル

140 グラジエント混合器

- 150 ポンプ
- 160 インジェクター
- 170 シリカゲルカラム
- 180 フラクションコレクター
- 300 コントローラー

### 発明を実施するための最良の形態

- [0013] 図1は、本発明による大気中またはディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素の分析前処理装置と前処理方法の実施例を示す説明図である。
- 分析対象である大気中あるいはディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素の試料は、以下に説明する処理工程により準備される。
- [0014] ステップS1で、例えば直径70mmのテフロン(登録商標)コーティング繊維フィルタの初期重量秤量を行う。
- 次にステップS2で、大気粒子あるいはディーゼル粒子を捕集装置を用いてこのフィルタ上に捕集し、温度25度、湿度50%RHの恒温室に少なくとも2時間以上入れてから粒子重量を秤量する。
- [0015] ステップS3で、そのフィルタを抽出ガラス容器に入る大きさにまるめて、アセトンで数回洗浄済みのニッケルワイヤでほどけないようにしばり再秤量を行う。
- ステップS4で、有機溶媒であるジクロロメタンを用いたソックスレー抽出を8時間以上行い、SOFを分離する。
- [0016] ステップS5で、抽出液を濃縮装置用ガラス管に移し替えて、減圧溶媒濃縮装置に設置し、約1時間半で乾固させる。また蒸発するジクロロメタンは回収する(再利用はできない)。抽出後のフィルタは温度をかけて一度乾燥させ、再び恒温空に2時間以上放置後、重量を秤量し、SOF重量を求めておく。
- [0017] ステップS6で、高速液体クロマトグラフィーグレード(不純物が少ない)のメタノール溶媒1. 2mLを加えて、溶解した後、超音波発生装置などで完全溶解させる。
- [0018] 溶液1. 2mLのうち、1. 0mLのみをマイクロシリンジで測り取り、インジェクター160から分析前処理装置である高速液体クロマトグラフへ注入させる。
- [0019] 精製工程である高速クロマトグラフ100は、溶離液を供給する溶離液供給部110、

120、130、それぞれの溶離液の脱気を行う脱気装置112、122、132、それぞれの溶離液を所定の比率で混合するグラジエント混合器140、溶離液を圧送するポンプ150、試料であるSOFを投入するインジェクタ160、恒温槽170により35～45°Cとなるよう保温されたシリカゲルカラム、不要物質の廃棄および抽出対象物質を分取する廃液機能付きフラクションコレクター180、コンピュータが内蔵されたコントローラ300からなる。コントローラ300は、グラジエント混合器140の溶離液比率や、ポンプ150の流量、フラクションコレクター180の分配やフラクションの制御などを行う。

高速液体クロマトグラフ100は、あらかじめ注入2時間前に立ち上げ、n-ヘキサン110、ジクロロメタン120、アセトニトリル130の各溶媒ラインを脱気装置112、122、132を用いて脱気し、ラインに空気が入らない状態にしておく。n-ヘキサンを1時間以上流し、装置を安定させておく。各溶離液は、グラジエント混合器140で所定の比率で混合される。

[0020] n-ヘキサン110をポンプ150により流量4ml/minで流した状態で、インジェクタ160から試料を投入する。n-ヘキサンのような極性の低い溶離液ではニトロ多環芳香族炭化水素やそれ以外の多環芳香族炭化水素などの極性の高いものはシリカゲルカラム内に留まり溶出されず、極性の低い夾雜物質が溶出する。したがってフラクションコレクター180では分取せず、シリカゲルカラムを流れ出た溶液は廃液層190に流される。

次に流量4ml/minのままで、グラジエント混合器でジクロロメタン120を徐々に混入していく。ニトロ多環芳香族炭化水素に比べ、それ以外の多環芳香族炭化水素は疎水性が高いため、シリカゲルカラムへの保持が弱く溶出され始める。したがってフラクションコレクター180でニトロ多環芳香族炭化水素以外の多環芳香族炭化水素の分取をすることが出来る。

ジクロロメタン5%になった時点で、ニトロ多環芳香族炭化水素が溶出され始めるので、フラクションコレクター180をニトロ多環芳香族炭化水素を分取するよう設定し、更にジクロロメタンの濃度を100%まで徐々に上げていく。ジクロロメタンの濃度が100%になった時点でフラクションコレクター180の分取を停止し、廃液層190に流れるよう切り換える。

次に更に極性の高いアセトニトリルを流し、カラムを再利用できるよう、ジクロロメタンよりも極性の高い夾雜物質を排除しておくことが望ましい。

[0021] フラクションコレクターで集められた目的物質を試験管200に取出し、濃縮乾固手段210で濃縮乾固し、分析装置で使用する溶媒に転溶することにより、妨害成分の排除された分析する対象にあわせた適切な試料にすることができる。

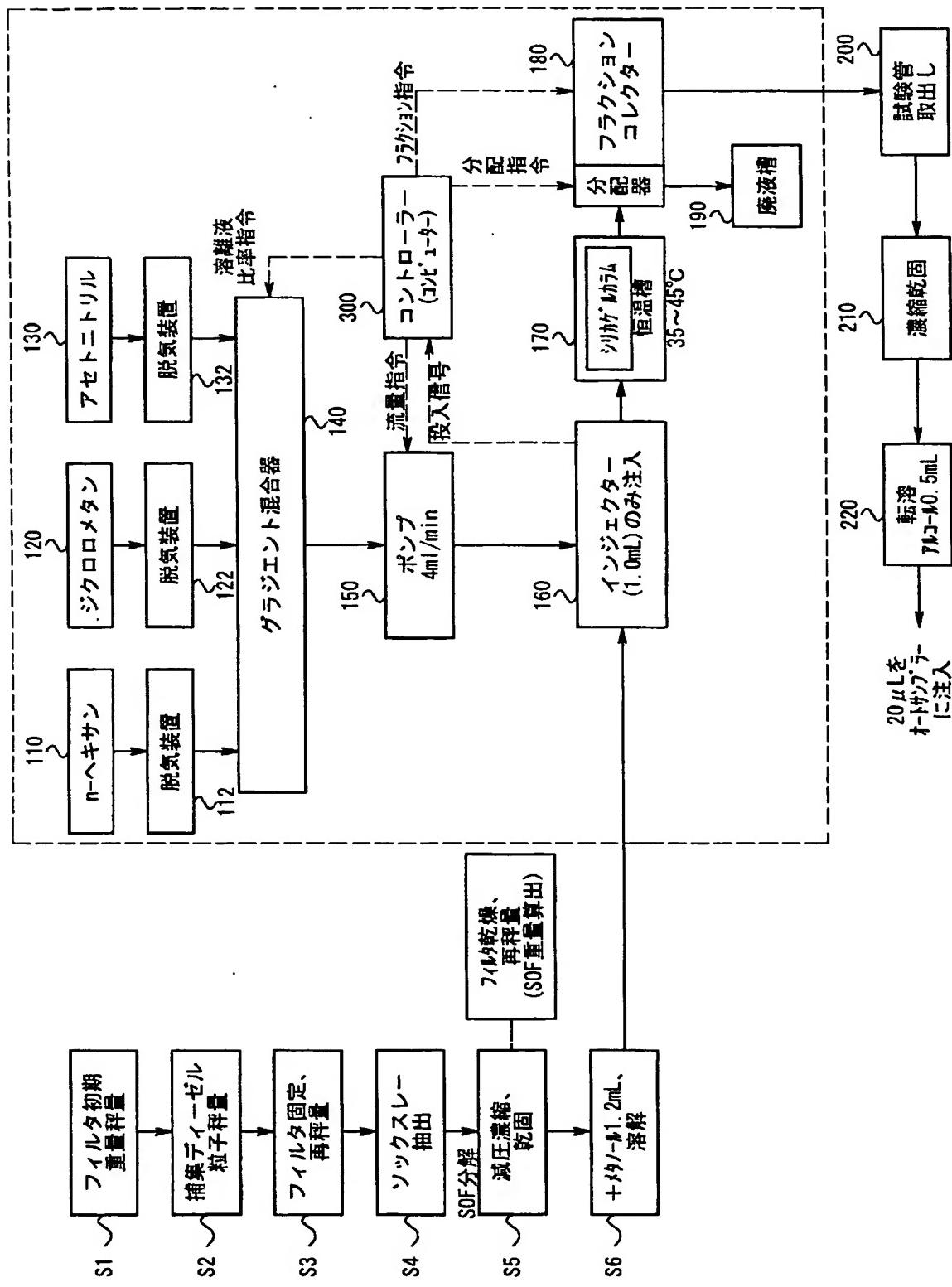
### 産業上の利用可能性

[0022] 本発明は以上のように、ディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれるディーゼル粒子からニトロ多環芳香族炭化水素及びそれ以外の多環芳香族炭化水素を分取し、それぞれ定量分析するのに適した分析前処理方法及び装置として利用することができる。

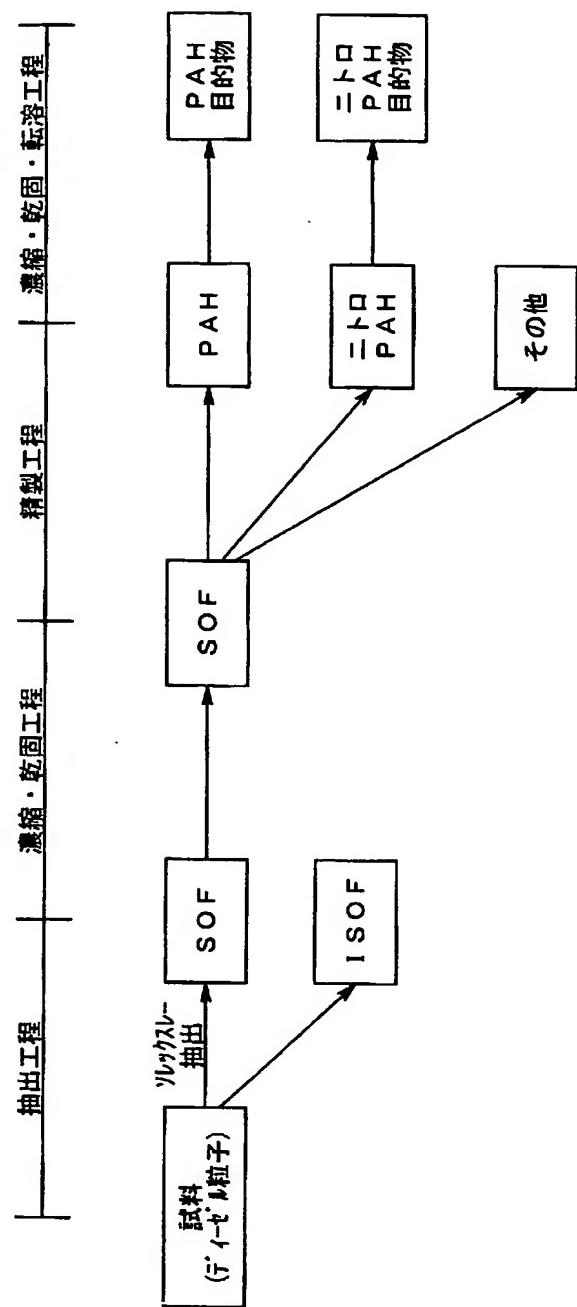
## 請求の範囲

- [1] 多環芳香族炭化水素を含む試料を溶媒に溶解させた試験液と、前記溶媒とは異なる試験液の移動相となる極性違いの複数の溶離液と、順相クロマトグラフィー用充填材が充填されたカラムとを用い、カラムに極性の1番低い溶離液を用いて試験液を供給後、極性溶媒の極性を上げながら、多環芳香族炭化水素を分離することを特徴とする多環芳香族炭化水素の分取方法。
- [2] 試料を溶解させる溶媒がアルコールであり、複数の溶離液の一つがジクロロメタンを含み、ジクロロメタンより低い極性の溶離液がn-ヘキサンあるいは四塩化炭素あるいはトルエンのいずれかを含むことを特徴とする請求項1のニトロ多環芳香族炭化水素の分取方法。
- [3] カラムがシリカゲルカラムであることを特徴とする請求項1および2のニトロ多環芳香族炭化水素の分取方法。
- [4] 順相クロマトグラフィー用充填材が充填されたカラムと、試験液の移動相となる極性違いの溶離液をカラムに供給する溶媒供給装置と、溶媒供給装置の溶媒種類や濃度に応じて溶液を分離する分取装置とを備えたことを特徴とする多環芳香族炭化水素の分取装置。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G01N30/88, G01N30/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G01N30/88, G01N30/34Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-94697 A (Cosmo Research Institute), 08 April, 1994 (08.04.94), (Family: none)	1-4
Y	JP 56-89058 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 20 July, 1981 (20.07.81), & US 4341634 A	1-4
Y	JP 11-304782 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 November, 1999 (05.11.99), (Family: none)	1-4
A	JP 2000-249633 A (Isuzu Motors Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 June, 2005 (08.06.05)Date of mailing of the international search report  
05 July, 2005 (05.07.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))  
Int.Cl.<sup>7</sup> G01N30/88, G01N30/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))  
Int.Cl.<sup>7</sup> G01N30/88, G01N30/34

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-94697 A (株式会社コスモ総合研究所) 1994. 04. 08 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 56-89058 A (東洋曹達株式会社) 1981. 07. 20 & US 4341634 A	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.06.2005

国際調査報告の発送日

05.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

2J 9507

竹中 靖典

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-304782 A (積水化学工業株式会社) 1999. 11. 05 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2000-249633 A (いすゞ自動車株式会社) 20 00. 09. 14 (ファミリーなし)	1-4